



414659

Ind. No. COYC

memoria descriptiva

CLASE DE
REGISTRO

Una Patente Introducción, por diez años en España.

NOMBRE Y
NACIONA-
LIDAD DEL
SOLICITANTE

General Química, S.A.
-sociedad española -

RESIDENCIA
Y DOMICILIO

B I L B A O
Gran Via, 4-5º.

OBJETO

" Procedimiento para la preparación de ésteres alquil
tionocarbámicos "

Basada en la Patente norteamericana, nº 2.691,635.

MC/.

414659



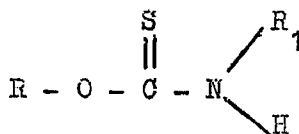
- 1.-

1

La presente patente se refiere a procedimientos para la preparación de ésteres alquil tionocarbámicos, especialmente dialquil tionocarbamatos.

5

Los ésteres tionocarbámicos según esta patente, son una clase de compuestos caracterizados porque tienen la fórmula general



10

en que R y R₁ son grupos alquilo. Algunos de tales ésteres, cuando están en estado puro, son usados para la recuperación de minerales por métodos de flotación.

15

Los anteriores métodos para preparar estos ésteres, usaban como materiales de partida xantatos y aminas de alquilo puros. Tales materiales eran costosos y difíciles de preparar. En otros métodos era necesario aislar y purificar los intermediarios para obtener rendimientos satisfactorios de los ésteres. Tales operaciones consumen tiempo y aumentan el coste de los ésteres.

20

Un procedimiento poco costoso para la preparación de tales ésteres sería altamente deseable.

Por lo tanto, la provisión de tal procedimiento para la preparación de ésteres dialquil carbámicos, es el principal objeto de esta patente.

25

Es otro objeto procurar un procedimiento para la preparación de tales ésteres, que no requiere el aislamiento de los productos intermediarios.

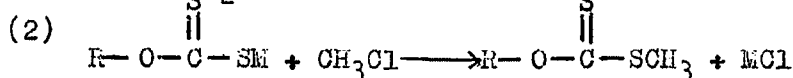
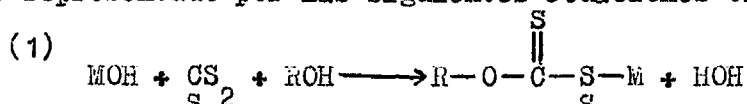
30

Todavía otro objeto es procurar nuevos productos, capaces de ser usados en métodos de flotación para recupera-



1 ción de minerales.

Los objetos arriba mencionados y otros relaciona-
dos con ellos, se alcanzan por un procedimiento, que puede
ser representado por las siguientes ecuaciones típicas:



10 en que M es cualquier metal de álcali y R y R' representan
cualquier grupo alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono.

Ciertas reacciones secundarias pueden tener lugar
simultáneamente con las reacciones arriba mencionadas. Es-
tas reacciones secundarias consumen grandes cantidades de los
15 materiales de partida rebajando consiguientemente el rendi-
miento de los deseados ésteres tionocarbámicos. El control
de las reacciones deseadas, representadas por las ecuaciones
1 a 3, por lo tanto, es muy importante, de modo que se reduz-
can al mínimo las cantidades de los productos secundarios
20 producidos.

El hidróxido de metal de álcali, usado en la ecua-
ción 1, puede ser, o bien sólido o una solución acuosa con-
centrada. El orden de adición del MOH y CS₂ al ROH en la
25 ecuación 1, carece de importancia.

Pueden usarse en la ecuación 2 haluros de alquilo,
distintos a cloruro de metilo, pero los mercaptanos resulta-
tes, formados en la ecuación 3, son más difíciles de separar
de la mezcla de reacción final.

414659



- 3.-

1 Las temperaturas de reacción son importantes. En
la ecuación 1, la temperatura debería situarse entre 15 a _
70° C, preferentemente desde 35° a 50° C. Temperaturas más
5 altas favorecen la formación de tritioarbonato de sodio en
lugar del deseado alquilxantato de sodio de la ecuación 1.

La temperatura para la ecuación 2 debería estar situada entre
25° a 70° C, preferentemente desde 40° a 55° C. La tempera-
tura en esta etapa, tiene que ser lo suficientemente alta _
10 para tener una reacción rápida, pero tiene que ser tan baja
como sea posible para reducir al mínimo la pérdida de cloru-
ro de alquilo desde la reacción por medio de destilación.

La temperatura para la etapa representada por la ecuación 3,
debería ser lo bastante baja para asegurar la retención de
15 la amina y del mercaptano en el reactor. Se han encontrado
como satisfactorias para este propósito temperaturas de 15°
a 50° C.

Se prefiere añadir a la totalidad de los ingredientes
20 en cada etapa lo más rápidamente posible. En la mayoría
de los casos es necesario refrigerar la mezcla de reacción
durante la adición, para mantenerse dentro de los menciona-
dos alcances de temperatura para cada etapa. Después de _
estar completa cada adición, la mezcla deberá dejarse reac-
cionar por lo menos durante media hora.

25 Aunque la proporción de los ingredientes no es crí-
tica, las proporciones preferidas son, un mol de CS₂, 1,135
moles de MOH, 4,0 moles de alcohol, 1,01 moles de haluro de
alquilo y 1,01 moles de amina. Así, el disulfuro de carbono
es el factor limitador en las cantidades usadas. 1,135 moles

30

414659

11 MAY 1954



- 4.-

1

de MOH es la cantidad mínima necesaria para consumir todo el PS_2 . 4,0 moles de alcohol se prefieren para procurar mejor fluidez a la mezcla y hacer que la reacción siga la ecuación (1) en lugar de formar un tritioarbonato. Pueden usarse

5

mayores cantidades, pero el tamaño del reactor es el factor limitador. Cantidades menores que la cantidad preferida de haluro de alquilo rebaja los rendimientos del tionocarbamato, mientras que mayores cantidades forman hidrocioruros de amina. Una cantidad menor que la preferida, de amina, también rebaja el rendimiento de los dialquil tionocarbamatos. Mayores cantidades pueden usarse pero no se consiguen beneficios en tales casos y se incrementa grandemente el coste de los ésteres.

10

15

Todas las etapas, que comprende el método de la patente, pueden realizarse en el mismo recipiente. Los productos intermedios no necesitan ser aislados y purificados después de cada etapa y, en efecto, se prefiere no aislar estos productos intermedios, puesto que tales operaciones son laboriosas y consumen tiempo y no se obtienen resultados beneficiosos adicionales. Por ejemplo, es posible separar la salmuera desde la mezcla después de la etapa (2). Sin embargo, se prefiere destilar al vapor la mezcla que sigue la etapa (3) que separa el mercaptano, alcohol y otros constituyentes de bajo punto de ebullición, dejando sólo salmuera y producto en el sumidero. Después de destilar al vapor las capas orgánica y acuosa, pueden separarse y la capa orgánica puede secarse por cualquier medio conveniente, tal como desecando por encima de un desecador.

20

25

30

414659



- 5.-

1 El producto orgánico seco, resultante del procedi-
miento de esta patente, consiste generalmente en una canti-
dad de 50 a 90% del éster alquil tionocarbámico consistiendo
5 el resto principalmente en alquil ditiocarbamato, dialquil
xantato y dialquil tritioarbonato.

El procedimiento de la patente resultará más claro
gracias al siguiente ejemplo, que se destina a ser ilustra-
tivo del objeto de la patente.

10 EJEMPLO

En un frasco de tres bocas equipado con un embudo
cuentagotas y un condensador con camisa de agua, se cargaron
12 moles de isopropil alcohol y 4 moles de hidróxido sódico.
Se añadieron a la mezcla 4 moles de disulfuro de carbono y
15 se dejó progresar la reacción durante media hora manteniéndose
se la temperatura por debajo de 60° C. El condensador enton-
ces fué sustituido por un condensador de hielo seco y un tu-
bo de admisión de gas, por debajo de la superficie del líqui-
do, sustituyó al embudo cuentagotas. 4 moles de cloruro de
20 metilo fueron introducidos y la reacción se dejó proseguir
durante una hora, después de lo cual se añadieron 4 moles de
una solución acuosa al 70 por ciento de etil amina. La mez-
cla entonces fué destilada fraccionadamente para separar el
mercaptano, después de lo cual se añadieron 300 cc. de agua
25 y se separaron las capas orgánica y de agua. El isopropil
alcohol fué separado y el producto contenía 88,2 por ciento
de isopropil etiltionocarbamato. El resto del producto cru-
do, consistía principalmente en metil etilditiocarbamato, me-
til isopropilxantato y dimetil tritioarbonato.

30



1 Por un procedimiento similar, se prepararon, etil
 etitionocarbamato, isopropil n-butiltionocarbamato, 2-butil
 isopropil tionocarbamato y 1,3-dimetilbutil hexiltionocarbamato. Debería resultar evidente que en cada caso el alcohol
 5 y la amina empleados correspondían a los apropiados grupos
 alquilo en el producto final.

El producto de reacción crudo, conteniendo de 50
 a 90 por ciento de dialquiltionocarbamato es sorprendentemen
 te más eficaz, como agente de flotación, de lo que es el
 10 dialquil-tionocarbamato puro preparado por anteriores y más
 complicados procedimientos. Esto se ilustra en la siguiente
 tabla, que representa los resultados obtenidos en una célula
 de flotación normalizada, usando un mineral comercial de
 15 cobre-hierro bajo condiciones de ensayo normalizadas.

T A B L A

Agente de flotación	Cantidad (Lbs/Ton Mineral)	Recuperación tanto por - ciento		Indice de selectividad Cu/Fe
		Cu	Fe	
Etil etil tionocar- bamato crudo	0,031	96,5	27,1	8,5
20 Isopropil etil tio- nocarbamato crudo	0,029	96,6	32,0	7,8
Isopropil n-butyl- tionocarbamato cru do	0,026	96,8	33,3	7,8
2-butil isopropil - tionocarbamato - crudo	0,029	96,9	30,3	8,5
25 Isopropil etil tio- no-carbamato puro	0,030	96,7	33,4	7,7
Isopropil xantato - de sodio (norma)	0,030	96,4	33,8	7,3



414659

1

N O T A

=====

5

La presente patente de invención, consta de las siguientes reivindicaciones:

10

1.- Procedimiento para la preparación de ésteres alquilo tienocarbámicos, caracterizado porque comprende las etapas (1) de hacer reaccionar, a una temperatura desde 15° a 70° C. durante por lo menos media hora, un hidróxido de metal de álcali, disulfuro de carbono y un alcohol alifático conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono; (2) de tratar la mezcla resultante con un haluro de alquilo durante por lo menos media hora a una temperatura desde 25° a 70° C; (3) de introducir una amina de alquilo, conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, dentro de la mezcla a una temperatura de 15° a 50° C; (4) de separar el mercaptano y el alcohol restante formados; (5) de separar las fases orgánicas y acuosa; y (6) de secar la capa orgánica.

15

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa (4) se consigue destilando al vapor la mezcla de la etapa (3).

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol usado es isopropil alcohol.

25

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol usado es alcohol etílico.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina es etil amina.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina es metil amina.

30

414659



- 8 -

1

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque la amina es isopropil amina.

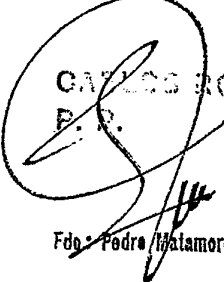
8.- "Procedimiento para la preparación de éteres -
alquil tienocarbámicos".

5

Según se describe y reivindica en la presente memo-
ria descriptiva, la cual consta de ocho hojas foliadas y escri-
tas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 11 de Mayo de 1973.

10

CAYLOR ROEB
P. R.

Fdo. Pedro Matamorán

15

20

25

30

